

1. Карпов С.В. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды III. Реакции гетероциклизации под действием галогеноводородов / С.В. Карпов, Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, К.В. Липин, О.Е. Насакин // Журн. Орг. Хим. – 2011. – Т. 47. – №10. – С. 1467-1172.

2. Бардасов И.Н. Синтез 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонов и взаимодействие их с О-нуклеофилами / И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, Я.С.Каюков, О.В. Ершов, О.Е. Насакин // Журн. орг. химии – 2009. - Т 45. - Вып. 9. - С. 1340-1351.

3. Бокач Н.А. Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам / Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин // Успехи химии. –2005. –Т. 74. -№2. –С. 164-182.

МЕТОДЫ «ЗЕЛЕННОЙ» ХИМИИ: НЕДЕГИДРОГЕНАТИВНОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В КОМПЛЕКСАХ Ni(II) В РАСПЛАВАХ В СИНТЕЗЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ

Савинова А.И.⁽¹⁾, Пахомова Т.Б.⁽¹⁾, Демидов В.Н.⁽²⁾, Веденеева Л.Н.⁽³⁾

⁽¹⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

⁽²⁾ Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3

⁽³⁾ Пермский национальный исследовательский политехнический
университет

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

Методология «зеленой» химии открывает новые возможности в синтезе биологически активных органических соединений и комплексов металлов со сложными органическими лигандами. В этом смысле весьма перспективны процессы прямого окислительного C(sp²)H/C(sp²)H-сочетания гетероаренов, включающие стадии гетероароматического нуклеофильного замещения водорода S_N^H. В развитие данных подходов нами предложено исследуется металлопромотируемое недегидрогенативное (изогипсическое) СН–СН-сочетание координированных 1,10-фенантролинов, которое позволяет формировать соединения нового цианинового класса – электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины d-элементов [1].

В качестве возможных предшественников электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых хромофоров нами исследованы смешаннолигандные комплексы Ni(II): Ni(phen)en(H₂O)₂(OAc)₂ (1),

$[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{en}](\text{OAc})_2$ (2), $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{en})_2](\text{OAc})_2$ (3). Их термическое поведение в расплавах, в отсутствие растворителя, сопоставлено с поведением ранее изученных соединений $\text{Ni}(\text{II})$: $\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_2$, D,L- $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{phen})(2,2'\text{-bpy})(\text{OAc})_2$, $[\text{Ni}(\text{phen})_2(2,2'\text{-bpy})](\text{OAc})_2$ [1] и $\text{Ni}(\text{phen})(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{phen})_2(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{phen})(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2]\text{Br}_2$ [2]. Установлено, что недегидрогенативное металлопромотируемое $\text{CH}\text{--}\text{CH}$ -сочетание молекул 1,10-фенантролина в комплексах (1)–(3) в расплавах приводит к формированию стеклообразных биядерных мостиковых электрон-избыточных пурпурно-фиолетовых 1,10-фенантроцианиновых хромофоров: $\text{enNi}^{2+}(\mu\text{-N,N-N',N'-phencyanine})\text{Ni}^{2+}\text{en}(\text{OAc})_4$ и $[\text{en}(\text{phen})\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-N,N-N',N'-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(\text{phen})\text{en}](\text{OAc})_4$. Образование электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов $\text{Ni}(\text{II})$ включает процессы, контролируемые слабыми основаниями – карбоксилатными анионами. ЭСП полученных 1,10-фенантроцианинов $\text{Ni}(\text{II})$ измерены в водных растворах и растворах ацетонитрил–вода. Интенсивные полосы поглощения в области 500–590 нм отнесены к электронным переходам, центрированным на мостиковом электрон-избыточном лиганде $\mu\text{-N,N-N',N'-phencyanine}$. Исследована биоцидная активность новых хромофорных 1,10-фенантроцианинов $\text{Ni}(\text{II})$.

1. Демидов В.Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие. Дисс. д.х.н. Спец.: 02.00.01. – неорганическая химия. СПб ГТИ (ТУ), 2010. – 481 С.

2. Демидов В.Н., Савинова А.И., Пахомова Т.Б., Веденеева Л.Н., Симанова С.А. Формирование электрон-избыточных 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ в расплавах и их ЭСП. // Изв. СПб ГТИ (ТУ). 2011. № 11 (37). С. 9-12.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ.